

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.10.03

RECEIVED
04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月15日

出願番号
Application Number: 特願2002-300765
[ST. 10/C]: [JP2002-300765]

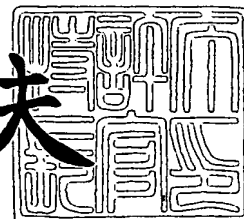
出願人
Applicant(s): 科学技術振興事業団
名古屋大学長
新東工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P140119
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C30B 33/00
C04B 41/80
C30B 29/28

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県春日井市高座台1丁目5番53

【氏名】 坂 公恭

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区隼人町6-18ユタカマンション
30D号

【氏名】 文 元振

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市緑区青山2丁目145番地2

【氏名】 内村 勝次

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊川市諏訪4丁目61番地

【氏名】 伊藤 俊朗

【特許出願人】

【持分】 005/008

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代表者】 沖村 憲樹

【特許出願人】

【持分】 001/008

【識別番号】 391012224

【氏名又は名称】 名古屋大学学長

【代表者】 松尾 稔

【特許出願人】

【持分】 002/008
【識別番号】 000191009
【氏名又は名称】 新東工業株式会社
【代表者】 平山 正之

【代理人】

【識別番号】 100110168
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮本 晴規

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 7 5 / 1 0 0

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066992
【納付金額】 18,375円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 持分証明書 1

【援用の表示】 整理番号 P 1 4 0 1 1 9

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックスの表面強靱化方法及びセラミックス製品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス製品に、ビッカース硬度（HV）500以上で前記セラミックス製品の硬度+50（HV）以下の平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記セラミックス製品の表面強靱化方法。

【請求項2】 塑性加工を噴射圧 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ 、噴射速度 $20\text{m/sec}\sim 250\text{m/sec}$ 、噴射量 $50\text{g/分}\sim 800\text{g/分}$ 、噴射時間 0.1秒/cm^2 以上 60秒/cm^2 以下で行うことを特徴とする請求項1に記載のセラミックス製品の表面強靱化方法。

【請求項3】 セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の範囲となる転位組織を形成することを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックス製品の表面強靱化方法。

【請求項4】 セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とするセラミックス製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス製品を前記セラミックス製品の硬度以下の表面が凸曲面の、換言すればエッジを有しない微粒子からなる噴射材を用いて、常温の塑性加工（ショットブラスト処理）によって、製品表面近傍に均一に分布した直線状の転位組織を形成させて前記セラミックス製品の表面を強靱化する方法、特に塑性加工（ショットブラスト処理）後の熱処理を要することなく前記セラミックス製品を塑性加工のみで表面を強靱化する方法、および製品表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させたことを特徴とする表面強靱化セラミックス製品に関する。

【0002】

【従来の技術】

セラミックス製品は、熱安定性、高温強度、高硬度、高弾性率、絶縁性、圧電性、耐腐食性などに優れているので、多くの分野で利用されている。しかしながら、セラミックスは硬くて脆いという欠点があるために、前記特性を生かして利用されている製品分野、具体的にはガスタービン、自動車などの熱機関用の部品、バネ、歯車など機械構造用要素部品、さらには、シリコンウエハ、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAG）、サファイヤなど単結晶素材、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）など多結晶素材を用いたセンサー、アクチュエータ素子、マイクロマシン部品などにおいて、実用上では製品寿命や機械的信頼性が金属と比較すると極めて劣っていることが課題となっている。

【0003】

【特許文献1】

WO 02/24605 A1（特に第8頁～第19頁の実施例参照）

【非特許文献1】

W.-J. MOON. and H. SAKA. PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS, 2000, VOL. 80, NO. 7, 461-466

【0004】

ところで、結晶材料に変形と共に結晶内に転位などの格子欠陥を蓄積させる加工硬化は、結晶材料の最も一般的な強靱化方法である。しかしながら、前記強靱化方法は、塑性変形によって転位などの格子欠陥を大量に結晶材料中に導入することが可能な金属材料のような延性材料では広く利用できるけれども、脆性材料では塑性変形が不可であると考えられていた。近年、坂 公恭、文 元振らは、脆性結晶材料の新規な表面強靱化方法として、脆性結晶材料表面に室温において圧子等を用いて溝幅 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の微細圧痕を $500 \sim 10,000$ 個/ mm^2 の密度で打ち込んだ後、 $0.5 T_M$ （但し、 T_M は融点の絶対温度）以上 T_M 未満の雰囲気中で前記圧痕が実質的に消失すると同時に転位亜粒界を導入する方法を初期に開発した（非特許文献1）。また、更に、坂 公恭、内村 勝次、森光 英樹らは、前記初期の技術に対して、熱処理前の工程を塑性加工（ショッ

トブラスト処理)の技術を用いて行う改良技術を提案している(特許文献1)。

【0005】

しかしながら、前記何れの技術も、表面組織の塑性加工(ショットブラスト処理)と前記加工後の熱処理が必須であり、2工程の処理の組み合わせが必須である。したがって、処理工程の管理を両者の組み合わせとの関連で行わなければならないという複雑さと、かなり高い温度に加熱する必要があることによる、前記加熱による製品寸法の変化、特性の変化といった、製品の安定性、信頼性の面での問題、およびエネルギー消費の問題などがあることから技術的改善が残されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記従来技術の欠点を取り除いた、セラミックス製品の表面強靱化方法を提供することであり、更には、熱処理を要しない表面強靱化方法により得られる特有の特性を持つセラミックス製品を提供することである。前記課題を解決するために、本発明者らは、従来の塑性加工(ショットブラスト処理)に使用される、噴射材のHV硬度、形状、塑性加工(ショットブラスト処理)条件などの多くのファクターを変えた膨大な試行錯誤の実験の中から、驚くべきことに、従来の熱処理を要することなく、被処理セラミックス製品に微細亀裂を発生させることなく表面強靱化をもたらす均一に分布した直線状の転位のみを導入できることを見出した。また、本発明の表面強靱化方法によりセラミックス製品の表面に形成される透過電子顕微鏡観察による組織は、前記従来技術の塑性加工(ショットブラスト処理)と熱処理により形成される透過電子顕微鏡観察による組織とは全く異なることが分かった。前記発見により本発明の課題を解決することができた。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、セラミックス製品に、ビッカース硬度(HV)500以上で前記セラミックス製品の硬度+50(HV)以下の平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記セラミックス

製品の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させる常温塑性加工をすることを特徴とする前記セラミックス製品の表面強靱化方法である。好ましくは、塑性加工を噴射圧 $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ 、噴射速度 $20 \text{ m/sec} \sim 250 \text{ m/sec}$ 、噴射量 $50 \text{ g/分} \sim 800 \text{ g/分}$ 、噴射時間 0.1 秒/cm^2 以上 60 秒/cm^2 以下で行うことを特徴とする前記セラミックス製品の表面強靱化方法であり、より好ましくは、セラミックス製品の表面に存在する均一に分布した直線状の転位の転位密度が、 $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の範囲となることを特徴とする前記各セラミックス製品の表面強靱化方法である。なお、ここで言うところの常温塑性加工とは、塑性加工を実施する環境が常温下であることを指しているだけで、塑性加工後の製品表面は噴射材の運動エネルギーの一部を得て、微視的には常温以上に昇温している。

【0008】

本発明の第2は、セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とするセラミックス製品である。

【0009】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

【0010】

第1図は本発明の常温塑性加工を実現する噴射処理を行うための装置で、微粒子の定量供給により加工精度の安定化が可能な新東ブレーター（株）製マイクロブラスターMBI型装置（ノズル径： $8 \phi \text{ mm}$ 、噴射距離： 150 mm ）の概念図である。

本発明での塑性加工（ショットブラスト処理）は、被処理セラミックス製品の表面に疵をつけない様に、また、噴射処理に使用する微粒子の表面形状、前記粒子の被処理セラミックス製品を構成するセラミックスの硬度に対する相対値が前記従来の技術とは異なる。前記相違との関連でもたらされる、前記被処理セラミックス製品の表面に形成されるセラミックスの組織が従来の塑性加工と熱処理により形成されるセラミックスの組織とは顕著な相違が見られることから、本発明の

塑性加工は機能的には「表面強靱化組織形成噴射処理」と言うことができる。

噴射材微粒子の硬度について、セラミックス製品のビッカース硬度+50 (HV) 以下とした上限の限定はチッピングの発生などの不都合が起こらない範囲を限定するものである。

【0011】

被処理セラミックス製品により異なる塑性加工噴射材は、図1では板状セラミックス製品4であるからX-Y方向に移動可能なテーブル5からなる製品保持部材により保持された被処理セラミックス製品に向けて、噴射ノズル3から噴射圧、塑性加工噴射材の噴射量Bなどを制御して噴射される。噴射ノズルをX-Y方向に移動可能としても同様の効果が得られる。使用された塑性加工噴射材は回収装置7により回収され、劣化したブラスト材と分離され、再使用される。

噴射材は、気体と共にまたは液体ホーニングのように液体と共に噴射することができる。

噴射速度20 m/sec～250 m/secの限定は、噴射加工を破壊靱性値の測定時の条件の、噴射材を試料表面に垂直に噴射するときの条件である。また、噴射速度の下限は塑性加工（ショットブラスト）処理の作業性の観点からの限定であり、上限はチッピングの発生などの不都合が起こらない範囲を限定するものである。

【0012】

本発明で使用される塑性加工噴射材は、被処理セラミックス製品の硬度以下である、被処理セラミックス製品の表面に疵をつけず、過度に摩耗させない凸曲面の、エッジを有しない微粒子が好ましい。さらには、微粒子は球形であることが好ましい。

塑性加工噴射材の粒径も被処理セラミックス製品の破壊靱性値 K_{IC} の向上に関連する重要なファクターである。また、粒径は小さいほど表面形状が複雑なセラミックス製品の本発明の塑性加工による処理が容易になる。

【0013】

前記機能的には表面強靱化組織形成塑性加工である塑性加工噴射処理は、塑性加工噴射材のサイズ、硬度、噴射圧、噴射量、又はこれらの組み合わせを変えた

2以上の工程とする変形も可能であり、被加工セラミック製品に要求され特性を考慮して設計することが好ましい。

【0014】

本発明の強靱化加工法により製造された強靱化セラミックス製品の特性を調べるのに用いられた測定機器などを説明する。

a. 転位密度およびその組織: TEM観察用の薄膜試料は集束イオンビーム装置 (Hitachi F-2000) で作製し、透過型電子顕微鏡 (TEM)、日本電子 (株) 製 JEOL-200CX (加速電圧 200 kV) により組織観察を行った。転位密度は、単位体積あたりの転位の長さを求めることによって得られ、具体的には、(1) 薄膜試料の厚さを測定、(2) 転位密度を測定する場所の TEM 観察像を得る、(3) TEM 観察像から単位面積に含まれる転位の長さを測定する、という過程を経て転位密度を測定した。

b. 破壊靱性値の測定; JIS R 1607に記載の破壊靱性試験法 (IF法) により、破壊靱性値を測定した。

試験片は、先ず表面粗さ 0.2 S 以下となるように #600, #1000, #3000 のダイヤモンド研磨紙、さらに 1 μ アルミナ懸濁液で順次研磨処理した。

ビッカース硬度計を使用し、押し込み荷重条件を試験片材質の種類により最適値、100 gf、200 gf、300 gf、500 gf、5 kgf、及び 10 kgf の条件から選択した。荷重保持時間は 15 sec とした。

圧痕長さと圧痕 4 角から発生する亀裂長さ (2c、単位 m) を測定することによって破壊靱性値を、下記の計算式により算出した。

$$K_{IC} = 0.018 (E/HV)^{1/2} (P/c)^{3/2}$$

ここで、 K_{IC} は破壊靱性値 ($MPa \cdot m^{1/2}$)、 E はヤング率 (Pa)、 HV はビッカース強度 (Pa)、 P は押し込み荷重 (N)、 c は亀裂長さの半分 (m) である。

【0015】

【実施例】

ここでの説明は、本発明をより理解し易くするだけの目的であり、本発明を限定的に解釈するためのものではない。

実施例 1～4、比較例 1

被処理セラミックス製品としては、硬さ 1370HV、曲げ強度 1115MPa であるファインセラミックスセンター製リファセラム、幅 4mm×長さ 40mm×厚さ 3mm の板状窒化珪素からなるもの（窒化珪素 A という）を用いた。

塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 1 に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の窒化珪素 A の品質特性結果を示す。勿論実際の塑性加工（ショットブラスト）においては製品の表面に対して傾斜をもって噴射加工を行っても良いし、製品の表面形状との関連で噴射角度を選択できる。傾斜をもって噴射加工する場合には、被加工表面に対する塑性加工（ショットブラスト）の効果は、被加工面に対して垂直成分が発揮するから、噴射力など塑性加工（ショットブラスト）条件を傾斜した分だけ調整することが必要になる。

【0016】

【表 1】

窒化珪素 A の破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ Ra μm		硬さ HV (処理後)	転位密度 / cm^2	破壊靱性値 K_{1c} $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	K_{1c} の改善率
	材質	硬さ HV	曲げ強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射圧 MPa	噴射量 g/min	噴射速度 m/s	噴射時間 sec/ cm^2	処理前	処理後				
比較例	1 窒化珪素 A	1370	1115	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.39	1.00
実施例	1 窒化珪素 A	1370	1115	ジルコン	200	810	0.35	400	50	12	0.038	0.046	1380	3.9×10^{10}	7.12	1.11
実施例	2 窒化珪素 A	1370	1115	アルミナ	250	1300	0.4	400	50	2	0.04	0.067	1410	8.2×10^{12}	9.40	1.47
実施例	3 窒化珪素 A	1370	1115	ジルコニア	50	1380	0.4	600	70	4	0.04	0.050	1422	6.3×10^{13}	15.10	2.36
実施例	4 窒化珪素 A	1370	1115	ジルコニア	90	1380	0.4	600	60	4	0.04	0.063	1460	8.9×10^{13}	クラック発生しないので算出不能	

【0017】

表 1 の結果から、本発明処理品（実施例 1～4）の破壊靱性値は、常温の塑性

加工（ショットブラスト）後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる（比較例 1 との対比）。特に、窒化ケイ素 A 供試材実施例 3 および窒化ケイ素 A 供試材実施例 4 の破壊靱性値の改善率向上は特に顕著である。供試材実施例 3 では 2.4 倍の破壊靱性値の改善率となり、さらに実施例 4 では、試料表面にダイヤモンド圧子を打込んだ後、その圧痕 4 角から発生するはずのクラックが認められず、その結果、前記破壊靱性値の算出式に代入すべき c （亀裂長さの半分）が零となり、破壊靱性値が計算上無限大となるほどの強靱化が達成されている。このような顕著な破壊靱性値の改善は全く予想できなかったことであり、今回開発した強靱化方法が如何に革新的かを示すものである。また、本発明処理品は、試料表面に形成される転位密度が大きくなるにつれて高硬度化することが認められる。

【0018】

実施例 5～10、比較例 2

被処理セラミックス製品としては、硬さ 1380HV、曲げ強度 1100MPa の日本特殊陶業製の 13mm×13mm×5mm、板状窒化珪素（窒化珪素 B）を用いた。塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 2 に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の窒化珪素 B の品質特性結果を示す。

【0019】

【表 2】

窒化ケイ素Bの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ Ra μm		硬さ HV (処理後)	転位 密度 /cm ²	破壊靱性値 K _{1c} MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$	K _{1c} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/cm ²	処理前	処理後				
比較例 2	窒化 珪素B	1380	1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.64	1.00
実施例 5	窒化 珪素B	1380	1100	ジル コン	200	810	0.4	400	50	12	0.012	0.137	1482	3.9×10^{10}	5.83	1.03
実施例 6	窒化 珪素B	1380	1100	ジル コン	200	810	0.4	400	50	24	0.011	0.189	1474	2.9×10^{11}	6.33	1.12
実施例 7	窒化 珪素B	1380	1100	ムライ ト	100	1020	0.2	400	45	12	0.012	0.344	1430	7.7×10^{12}	9.69	1.72
実施例 8	窒化 珪素B	1380	1100	ムライ ト	100	1020	0.4	400	60	12	0.012	0.587	1555	5.4×10^{12}	9.87	1.75
実施例 9	窒化 珪素B	1380	1100	ムライ ト	100	1020	0.4	400	60	36	0.012	0.806	1545	3.1×10^{13}	— *	—
実施例 10	窒化 珪素B	1380	1100	ジル コニア	50	1380	0.2	600	50	4	0.012	0.188	1508	6.3×10^{13}	13.80	2.45

*) チッピングの発生のため測定不可

【0020】

表 2 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、窒化ケイ素 A 材の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。なお、ショットブラスト処理後の試料表面に非常に高い転位密度が形成されている供試材実施例 9 は、試料表面にチッピングが生じ、破壊靱性値の測定は不可能であった。これは、転位の数が多くなると転位間の反応のため亀裂が発生し、ショットブラスト時にチッピングが生じやすくなったためと考えられる。

【0021】

実施例 11～14、比較例 3

被処理セラミックス製品としては、硬さ 1090 HV の電気化学工業製の幅 7 mm×長さ 20 mm×厚さ 0.6 mm 板状窒化アルミからなるものを用いた。

塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 3 に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の窒化アルミの品質特性結果を示す。

【0022】

【表 3】

窒化アルミの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa		硬さ HV (処理後)	転位 密度 /cm ²	破壊靱性値 K _{1c} MPa・m ^{1/2}	K _{1c} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬さ HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/ cm ²	処理前	処理後				
比較例 3	窒化アルミ	1060	390	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.03	1.00
実施例 11	窒化アルミ	1060	390	ジルコン	50	810	0.15	400	45	4	0.185	0.223	1065	1.9 × 10 ⁹	3.66	1.21
実施例 12	窒化アルミ	1060	390	ジルコン	200	810	0.15	400	30	4	0.187	0.219	1078	7.8 × 10 ¹¹	4.90	1.62
実施例 13	窒化アルミ	1060	390	ムライト	100	1020	0.13	300	40	0.4	0.174	0.237	1055	9.2 × 10 ⁸	3.41	1.13
実施例 14	窒化アルミ	1060	390	ジルコニア	50	1380	0.14	600	50	0.4	0.189	0.607	—	2.9 × 10 ⁸	—*)	—

*) チッピングの発生のため測定不可

【0 0 2 3】

表 3 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、窒化ケイ素 A 材、B 材の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。なお、供試材実施例 1 4 は、窒化ケイ素 B 供試材実施例 9 と同様、ショットブラスト処理後の試料表面に非常に高い転位密度が形成されて試料表面にチッピングが生じ、破壊靱性値の測定が不可能であった。これは、転位の数が多くなると転位間の反応のため亀裂が発生し、ショットブラスト時にチッピングが生じやすくなったためと考えられる。

【0 0 2 4】

実施例 1 5 ～ 1 7、比較例 4

被処理セラミックス製品としては、アルミナ、Al₂O₃ : 99.5% の新東ブイセラックス(株)製の 10 mm × 10 mm × 5 mm の板状アルミナからなるものを用いた。塑性加工(ショットブラスト)は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 4 に塑性加工(ショットブラスト)条件及び処理前後のアルミナの品質特性結果を示す。

【0 0 2 5】

【表 4】

アルミナの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		硬さ HV (処理後)	転位 密度 /cm ²	破壊靱性 値 K _{1c} MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$	K _{1c} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/ cm ²	処理前	処理後				
比較例 4	アルミナ	1700	375	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.02	1.00
実施例 15	アルミナ	1700	375	ジルコ ン	200	810	0.35	400	50	12	0.233	0.249	1718	4.7×10^8	3.12	1.03
実施例 16	アルミナ	1700	375	ムライ ト	100	1020	0.35	400	60	12	0.209	0.287	—	6.7×10^{13}	測定不可 *)	—
実施例 17	アルミナ	1700	375	ジルコ ニア	50	1380	0.15	600	50	4	0.259	0.263	1890	7.3×10^{12}	10.92	3.62

*) 鏡面研磨仕上がりができず、測定不可。(研磨面から新たに微小な穴が発生するため)

【0026】

表4の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、上記の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。特に、アルミナ供試材実施例17の破壊靱性値は 10.92で、これは、靱性が高いと認識されている窒化ケイ素の破壊靱性値5～9を超えるという、驚くべき強靱化効果が達成されている。

【0027】

実施例18～22、比較例5

被処理セラミックス製品としては、硬さ1630HVのMTI Corporation製の幅10mm×長さ10mm×厚さ1.0mmの単結晶アルミナからなるものを用いた。塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表5に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の単結晶アルミナの品質特性結果を示す。また、本発明処理後の透過電子顕微鏡写真像を、組織の拡大図と共に示す。図2の拡大図（B）には、横方向に伸びた転位組織が見られ、本明細書ではこの組織を、直線状の転位組織と表現する。図3は、前記表面強靱化処理で形成される転位組織比較のために添付した、前記従来技術を用いて形成した被処理セラミックス製品の透過電子顕微鏡写真像を示す。図3には、網目状の転位セル

組織が見られ、前記 2 図の転位組織と顕著な違いが見られる。

本発明処理後のセラミックス製品は、最表面から深さ方向 $30\ \mu\text{m}$ の範囲に直線状の転位組織を有している。また、この直線状の転位の転位密度は、最表面から深くなるにつれて低くなり、つまり最表面で最大となっている。その最大の転位密度は $1 \times 10^8 \sim 9 \times 10^{13}\ \text{cm}^{-2}$ の範囲となっている。

【0028】

【表 5】

単結晶アルミナの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		硬さ HV (処理後)	転位 密度 /cm ²	破壊靱性値 K _{1c} MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$	K _{1c} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/cm ²	処理前	処理後				
比較 例	5 単結晶 アルミナ	1630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.24	1.00
実施 例	18 単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.3	80	65	1.2	0.011	0.035	1653	1.2×10^8	2.38	1.06
実施 例	19 単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	1.2	0.009	0.055	1826	6.0×10^8	2.56	1.14
実施 例	20 単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	3.6	0.011	0.052	1944	2.7×10^9	3.10	1.38
実施 例	21 単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	6	0.012	0.063	2033	1.6×10^{10}	3.73	1.67
実施 例	22 単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	12	0.010	0.057	2347	1.0×10^{12}	クラック発生し ないので算 出不能	—

【0029】

表 5 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、上記の試験結果と同様、常温の塑性加工（ショットブラスト）後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。特に、単結晶アルミナ供試材実施例 22 の破壊靱性値の改善率向上は特に顕著で、窒化ケイ素 A 供試材実施例 4 と同様、試料表面にダイヤモンド圧子を打込んで得られる圧痕 4 角から発生するクラックが発生しないため、破壊靱性値が算出できないほどの強靱効果が得られている。

【0030】

また、単結晶アルミナ供試材実施例 19 から単結晶アルミナ供試材実施例 22

の結果より、噴射時間が長くなるにつれて、破壊靱性値の改善率が向上することがわかる。これは、噴射時間とともに製品表面に形成される直線状の転位の転位密度が大きくなったことによるものである。

【0031】

図2、特に拡大図(B)より、本発明で処理した試料表面には、塑性変形が均質に起きたことによる、均一に分布した直線状の転位組織が観察される。図中、黒く見える直線状のものが転位であり、製品表面に近いほど、転位が集積した塊状の黒い部分が多くなっている。なお、図2において、製品表面に白く見える部分があるが、これは、白く見える部分の結晶が黒く見える部分の結晶に対してわずかに回転しているため観察条件が合わず、その結果白く見えているだけで、観察条件を合わせればこの部分も黒く見えるようになり、転位の存在が確認できる。他方、図3の前記従来技術を用いて形成した被処理セラミックス製品の透過電子顕微鏡の写真像では、塑性加工後の加熱処理によって、転位組織は安定配列の網目状の転位セル組織となっている。ここでは、黒い網目状の部分に転位が集積して転位密度が高くなっており、白い部分は転位が存在しない領域となっている。なお、この白い部分は転位が存在しないので、観察条件を変えても黒くなることはない。このように、本発明の表面強靱化方法により得られる組織は、従来技術で得られる組織と顕著な違いが認められる。

【0032】

実施例23～26、比較例6

被処理セラミックス製品としては、大村耐火(株)製の6mm×6mm×20mmの角棒状炭化珪素(SiC:99.9%)からなるものを用いた。塑性加工(ショットブラスト)は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表6に塑性加工(ショットブラスト)条件及び処理前後の炭化珪素の品質特性結果を示す。

【0033】

【表 6】

炭化珪素の破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		硬さ HV (処理後)	転位 密度 /cm ²	破壊靱性 値 K _{1c} MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$	K _{1c} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/cm ²	処理前	処理後				
比較 例	6 炭化珪素	2700	610	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.10	1.00
実施 例	23 炭化珪素	2700	610	ジルコ ン	200	810	0.35	400	50	12	0.277	0.280	2710	3.6×10^6	4.18	1.02
実施 例	24 炭化珪素	2700	610	ジルコ ニア	90	1380	0.15	400	45	4	0.281	0.303	2744	6.9×10^{10}	5.78	1.41
実施 例	25 炭化珪素	2700	610	アルミ ナ	100	1500	0.15	400	45	4	0.266	0.343	2770	1.3×10^{11}	6.36	1.55
実施 例	26 炭化珪素	2700	610	アルミ ナ	100	1500	0.35	400	60	4	0.269	0.382	2790	8.1×10^{12}	7.50	1.83

【0034】

表 6 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、上記の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。

【0035】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明により、簡易、省エネルギー型のセラミックス製品の表面強靱化方法を提供することができ、熱処理を必用としない点で、処理前のセラミックス製品の熱処理による特性の劣化を起こさることなく前記新規表面組織が形成され表面の強靱性が向上した新規セラミックス製品を提供することができた、という優れた効果がもたらされた。セラミックスが利用できる製品分野が大きく広げられることが期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の常温塑性加工を実現する噴射処理を行うための装置の概念図

【図 2】 本発明の表面強靱化方法により得られた均一に分布した直線状の転位が形成された組織の透過電子顕微鏡写真、(B) は (A) のマーク部分の拡大図

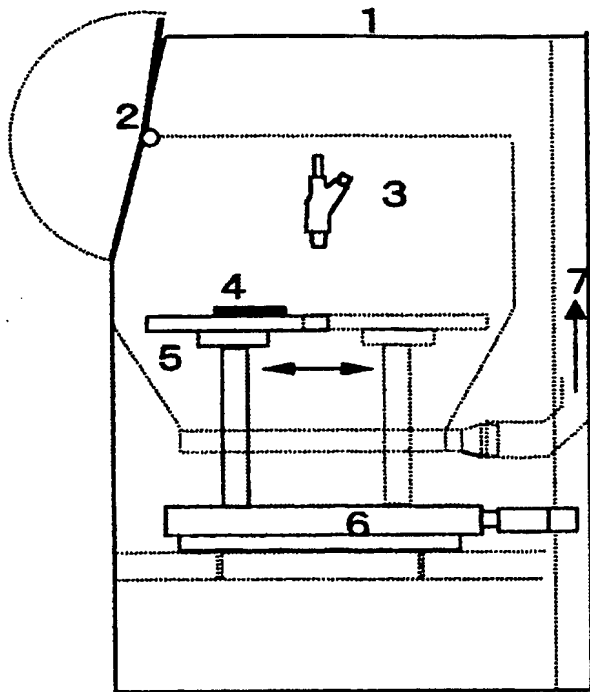
【図3】 従来技術の塑性加工（ショットブラスト処理）と熱処理により形成された転位セル（網目状）組織の透過電子顕微鏡写真

【符号の説明】

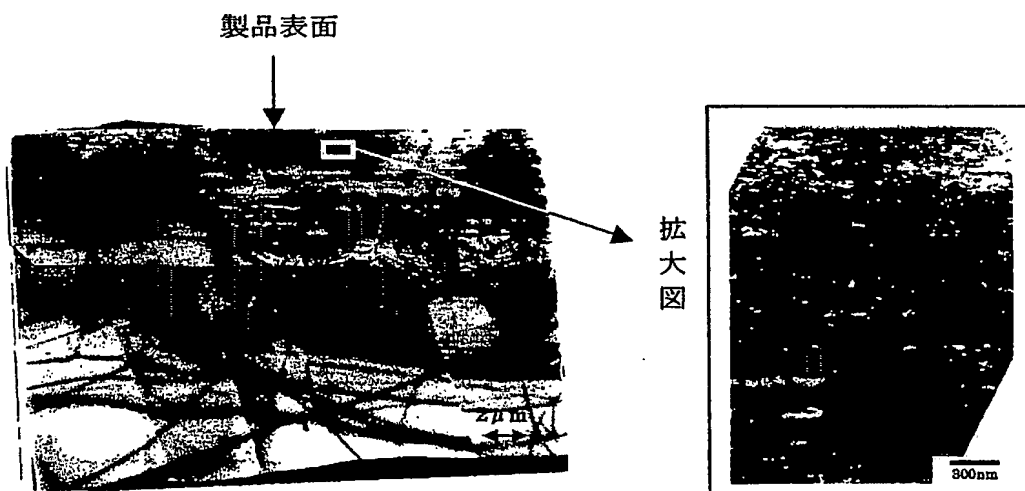
- 1 キャビネット 2 キャビネット扉 3 噴射ノズル
- 4 被加工物（被処理セラミックス） 5 X-Yテーブル
- 6 X-Yテーブル駆動部
- 7 噴射材（表面強靱化組織形成噴射材）回収装置

【書類名】図面

【図 1】



【図 2】



(A)

(B)

【図3】

製品表面



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 新規なセラミックス製品の表面強靱化方法、および新規な転位構造の表面組織を形成した表面強靱化セラミックス製品を提供。

【解決手段】 セラミックス製品に、ビッカース硬度（HV）500以上で前記セラミックス製品の硬度+50（HV）以下の平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる投射材を用いて、前記セラミックス製品に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の転位組織を表面に形成させる塑性加工をすることを特徴とする前記セラミックス製品の強靱化方法、および表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の転位組織を有するセラミックス製品。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 0 0 7 6 5
受付番号	5 0 2 0 1 5 5 0 1 0 8
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 3 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月15日
【手数料の表示】	
【納付金額】	15,750円
【特許出願人】	
【識別番号】	396020800
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団
【特許出願人】	
【識別番号】	391012224
【住所又は居所】	愛知県名古屋市千種区不老町（番地なし）
【氏名又は名称】	名古屋大学長
【特許出願人】	
【識別番号】	000191009
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中村区名駅三丁目 2 8 番 1 2 号
【氏名又は名称】	新東工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100110168
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門一丁目十九番十四号邦楽ビル七階 田中宏特許事務所
【氏名又は名称】	宮本 晴視

特願 2 0 0 2 - 3 0 0 7 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 6 0 2 0 8 0 0]

1 . 変更年月日

1 9 9 8 年 2 月 2 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

氏 名

科学技術振興事業団

特願 2 0 0 2 - 3 0 0 7 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 1 0 1 2 2 2 4]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 1 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

氏 名

名古屋大学長

特願 2002-300765

出願人履歴情報

識別番号

[000191009]

1. 変更年月日

2001年 5月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

愛知県名古屋市中村区名駅三丁目28番12号

氏 名

新東工業株式会社

PCT

REC'D 20 JAN 2005

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 RDC57M/PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/13178	国際出願日 (日.月.年) 15.10.2003	優先日 (日.月.年) 15.10.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. B24C1/10		
出願人 (氏名又は名称) 独立行政法人科学技術振興機構		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。
a ☐ 附属書類は全部で _____ ページである。

☐ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)

☐ 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b ☐ 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するデータを含有。 (実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 24.03.2004	国際予備審査報告を作成した日 28.12.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	3P 8325
	堀川 一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3362	

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第 I 欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。

それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
☐ PCT規則12.4にいう国際公開
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書

第 _____ ページ、出願時に提出されたもの
 第 _____ ページ*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 請求の範囲

第 _____ 項、出願時に提出されたもの
 第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 第 _____ 項*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ 項*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
 第 _____ ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第Ⅴ欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-4	有 無
	請求の範囲		
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-4	有 無
	請求の範囲		
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-4	有 無
	請求の範囲		

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1-4に係る発明は、国際調査報告で引用した文献1 (WO 02/24605 A1)、文献2 (JP 2001-181099 A) に記載された事項と具体的な投射方法が異なるほかは、差異は認められず、又それに伴う格別顕著な作用効果も認められない。



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference RDC57M/PCT	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416	
International application No. PCT/JP2003/013178	International filing date (day/month/year) 15 October 2003 (15.10.2003)	Priority date (day/month/year) 15 October 2002 (15.10.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B24C 1/10		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY		

- This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:
 - ☐ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of _____ sheets, as follows:
 - ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).
 - ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.
 - ☐ (sent to the International Bureau only) a total of _____ (indicate type and number of electronic carrier(s)) _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).
- This report contains indications relating to the following items:
 - ☒ Box No. I Basis of the report
 - ☐ Box No. II Priority
 - ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
 - ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - ☐ Box No. VI Certain documents cited
 - ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
 - ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 March 2004 (24.03.2004)	Date of completion of this report 28 December 2004 (28.12.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ This report is based on translations from the original language into the following language _____, which is language of a translation furnished for the purpose of:

- ☐ international search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)

2. With regard to the **elements** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

☒ The international application as originally filed/furnished

☐ the description:

pages _____, as originally filed/furnished

pages* _____ received by this Authority on _____

pages* _____ received by this Authority on _____

☐ the claims:

pages _____, as originally filed/furnished

pages* _____, as amended (together with any statement) under Article 19

pages* _____ received by this Authority on _____

pages* _____ received by this Authority on _____

☐ the drawings:

pages _____, as originally filed/furnished

pages* _____ received by this Authority on _____

pages* _____ received by this Authority on _____

☐ a sequence listing and/or any related table(s) – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/figs _____

☐ the sequence listing (*specify*): _____

☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*): _____

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/figs _____

☐ the sequence listing (*specify*): _____

☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*): _____

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 4	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The inventions that are set forth in claims 1 to 4 cannot be considered to differ from the inventions that are disclosed in document 1 (WO 02/24605 A1) and document 2 (JP 2001-181099 A) cited in the international search report, with the exception of the difference between the specific projection methods that are disclosed therein. However, there is not considered to be any especially significant effect that results from the difference in question.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.